

WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION HAVING LOW DYNAMIC SURFACE TENSION AND WATER- AND OIL-REPELLENT TREATMENT PROCESS

Patent number: JP2001107031
Publication date: 2001-04-17
Inventor: OHARU KAZUYA; SUGIMOTO SHUICHIRO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: C09K3/18; C09K3/18; (IPC1-7): C09K3/18
- european:
Application number: JP19990289714 19991012
Priority number(s): JP19990289714 19991012

Report a data error here

Abstract of JP2001107031

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water- and oil-repellent composition which may be used to treat a fiber or a cloth showing a water absorption speed, measured under a condition prescribed in JIS L1096 method C (sedimentation method) for water absorption speed, of ≥ 600 sec, and a treatment process using this. **SOLUTION:** A water- and oil-repellent composition contains a polymer containing a polymer unit of a compound having a polyfluoroalkyl group, a surfactant and an aqueous medium and has a dynamic surface tension of ≤ 50 mN/m.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-107031

(P2001-107031A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl.

C 0 9 K 3/18

識別記号

1 0 2

F I

C 0 9 K 3/18

テ-マコード(参考)

1 0 2 4 H 0 2 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-289714

(22)出願日

平成11年10月12日(1999.10.12)

(71)出願人

000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者

大 容 一也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者

杉 本 修一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人

100080159

弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

Fターム(参考) 4H020 BA13

(54)【発明の名称】 動的表面張力が低い撥水撥油剤組成物および撥水撥油処理方法

(57)【要約】

【課題】J I S L 1 0 9 6の吸水速度のC法(沈降法)に規定された条件で測定した吸水速度が6 0 0秒以上の繊維布帛に対して処理可能な撥水撥油剤組成物とその処理方法の提供。

【解決手段】ポリフルオロアルキル基を有する化合物の重合単位を含む重合体、界面活性剤および水系媒体を含む、動的表面張力が5 0 m N / m以下の撥水撥油剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 J I S L 1 0 9 6 の吸水速度のC法（沈降法）に規定された条件で測定した吸水速度が600秒*

条件： 動的表面張力測定方法

希釈媒体

撥水撥油剤固形分濃度

気泡発生用ガス

測定時間間隔／気泡発生間隔（バブルレート）： 600ミリ秒

測定温度

： 最大泡圧法

： イオン交換水

： 1.0質量%

： 乾燥混合空気

： 600ミリ秒

： 25℃

【請求項2】 撥水撥油剤組成物が、ポリフルオロアルキル基を有する化合物の重合単位（a）を含む重合体

（A）、界面活性剤および水系媒体を含有する請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項3】 ポリフルオロアルキル基を有する化合物の重合単位（a）が、炭素数2～20のポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの重合単位である請求項2に記載の撥水撥油剤組成物。 *

条件： 動的表面張力測定方法

希釈媒体

撥水撥油剤固形分濃度

気泡発生用ガス

測定時間間隔／気泡発生間隔（バブルレート）： 600ミリ秒

測定温度

： 最大泡圧法

： イオン交換水

： 1.0質量%

： 乾燥混合空気

： 600ミリ秒

： 25℃

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、繊維布帛に優れた撥水撥油性および耐水性を付与し得る撥水撥油剤組成物、および該組成物で繊維布帛を撥水撥油処理する方法に関する。特に、吸水性が低い繊維布帛に対して浸透性がよい撥水撥油剤組成物、および該組成物で繊維布帛を

【0002】

【従来の技術】 近年、新合繊と総称される繊維布帛（極細繊維、加工糸（例えば、割織糸）を使用した織物）は、全般的に吸水性が低い。そのため、従来から知られている、例えば、ポリフルオロアルキル基を有する化合物を重合単位とする重合体を含有する水分散型の撥水撥油剤組成物は、繊維布帛に十分に浸透せず、充分な撥水撥油性およびその耐久性が発現しにくく、また撥水むらを生じる問題があった。

【0003】 そのため、撥水撥油性の耐久性や耐水性を向上させる目的で、一度繊維布帛に撥水撥油処理を施した後に、アクリル樹脂やウレタン樹脂のコーティング処理を行って透湿性や防水性をコントロールし、再度撥水撥油処理を行う2段処理法が行われている。また繊維処理工場においては、生産性向上のために、繊維布帛の浸漬時間または接触時間を短縮させる要求が高まっている。

【0004】 これらの吸水性に乏しい繊維布帛への撥水撥油処理の問題点を解決するために、水分散型撥水撥油

* 以上の繊維布帛を処理するための撥水撥油剤組成物であって、下記条件で測定した動的表面張力が50mN/m以下であることを特徴とする撥水撥油剤組成物。

10※【請求項4】 界面活性剤が、ノニオン型界面活性剤である請求項1、2または3に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項5】 J I S L 1 0 9 6 の吸水速度のC法（沈降法）に規定された条件で測定した吸水速度が600秒以上の繊維布帛を、下記条件で測定した動的表面張力が50mN/m以下である撥水撥油剤組成物を用いて処理することを特徴とする繊維布帛の撥水撥油処理方法。

剤組成物をイソプロピルアルコール等の水溶性溶剤で希釈し、浸透性を高める工夫がなされている。また、水分散型撥水撥油剤組成物に代わって溶剤系の撥水撥油剤組成物を使用することが試みられている。また、静的表面張力を低下させるために、浸透剤を添加する方法も試みられている。

30 【0005】 しかし、低引火点を有する有機溶剤の添加は、撥水撥油剤組成物全体の引火点を低下させ、危険であることに加え、作業環境上も大きな問題となっている。また、有機溶剤を回収するための設備を必要とする等の問題点が指摘されている。

【0006】 また、静的表面張力を低下させた撥水撥油剤組成物は、実験室的なレベルでは、良好な結果を出しても、工業的な高速処理条件下では充分な浸透性が得られず、処理むらを生じる問題点が指摘されている。それを回避するために、過剰に浸透剤を加えると、撥水撥油剤組成物の泡立ちや、撥水撥油性の低下という新たな問題を生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、J I S L 1 0 9 6（一般織物試験方法）における吸水速度のC法（沈降法）に規定された条件で測定した吸水速度が600秒以上の繊維布帛（例えば新合繊）に、耐久性がある撥水撥油性を付与できる、安価で、適当な撥水撥油剤組成物および該組成物による撥水撥油処理方法を提供することにある。

50 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の問題を解決するために検討を行った結果、 50 mN/m 以下の動的表面張力(Dynamic Surface Tension)を有する撥水撥油剤組成物が前記問題の解決に有効であること、すなわち、動的表面張力が 5 mN/m 以下である撥水撥油剤組成物を用いれば、JIS L1096における吸水速度のC法(沈降法)に規定された条件で測定した吸水速度が600秒以上の繊維布帛を有効に処理できることを見出し、そして該組成物は、ポリフルオロアルキル基を有する化合物の重合単位(a)を含む重合体(A)、

界面活性剤および水系媒体を含有する組成物によって得られることを見出し、本発明に到達した。動的表面張力は動きのある気液界面の表面張力であり、最大泡圧法

(Maximum Bubble Pressure Method)またはバブルプレ *

条件： 動的表面張力測定方法	: 最大泡圧法
希釈媒体	: イオン交換水
撥水撥油剤固形分濃度	: 1.0質量%
気泡発生用ガス	: 乾燥混合空気
測定時間間隔/気泡発生間隔(バブルレート)	: 600ミリ秒
測定温度	: 25℃

【0010】好ましい本発明は、ポリフルオロアルキル基(以下、R'基と記す。)を有する化合物の重合単位(a)を含む重合体(A)、界面活性剤および水系媒体を含有する撥水撥油剤組成物である。

【0011】さらに好ましい本発明は、R'基を有する化合物(以下、R'基含有モノマともいう。)の重合単位(a)が、R'基を有する(メタ)アクリル酸エステルの重合単位である撥水撥油剤組成物である。 *

条件： 動的表面張力測定方法	: 最大泡圧法
希釈媒体	: イオン交換水
撥水撥油剤固形分濃度	: 1.0質量%
気泡発生用ガス	: 乾燥混合空気
測定時間間隔/気泡発生間隔(バブルレート)	: 600ミリ秒
測定温度	: 25℃

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の撥水撥油剤組成物は、JIS L1096の吸水速度のC法(沈降法)に規定された吸水速度が600秒以上の繊維布帛を処理するための撥水撥油剤組成物であって、前記測定条件で測定した動的表面張力が 50 mN/m 以下である撥水撥油剤組成物であり、R'基を有する化合物の重合単位(a)を含む重合体(A)、界面活性剤および水系媒体を含有する撥水撥油剤組成物である。

【0015】本発明の重合体(A)は、R'基および1個以上の重合性不飽和基を有する化合物の重合単位を含む重合体が好ましく、特にR'基を有する(メタ)アクリル酸エステルの重合単位を含む重合体が好ましい。

【0016】R'基を有する(メタ)アクリル酸エステルとは、R'基が(メタ)アクリル酸エステルのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。本明細書におい

* ユィシャー差圧法(Differential maximum Bubble Pressure method)等と呼ばれる方法により測定される。これに関しては、Journal of Chemical Society, 121, p858(1922)、Journal of Colloid and Interface Science, 166, P6, (1994)またはColloid and Polymer Science, 272, P731, (1994)等の多数の文献に、その原理や測定方法や測定例が示されており、最近では専用の測定機器も市販されている。

【0009】本発明の第一の発明は、JIS L1096の吸水速度のC法(沈降法)に規定された条件で測定した吸水速度が600秒以上である繊維布帛を処理するための撥水撥油剤組成物であって、下記条件で測定した動的表面張力が 50 mN/m 以下である撥水撥油剤組成物である。

* 【0012】また、好ましい本発明は、界面活性剤がノニオン型界面活性剤である撥水撥油剤組成物である。

【0013】本発明の第二の発明は、JIS L1096の吸水速度のC法(沈降法)に規定された条件で測定した吸水速度が600秒以上の繊維布帛を、下記条件で測定した動的表面張力が 50 mN/m 以下である撥水撥油剤組成物を用いて処理する繊維布帛の撥水撥油処理方法である。

: 最大泡圧法
: イオン交換水
: 1.0質量%
: 乾燥混合空気
: 600ミリ秒
: 25℃

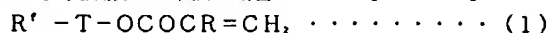
て、アクリル酸とメタクリル酸とを総称して(メタ)アクリル酸と記す。

【0017】R'基は、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子で置換された基をいう。R'基の炭素数は2~20が好ましく、特に6~16が好ましい。R'基は、直鎖状または分岐状の基であるのが好ましい。分岐状の基である場合には、分岐部分がR'基の末端部分に存在し、かつ炭素数1~4程度の短鎖であるのが好ましい。R'基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、R'基は炭素-炭素結合間に、エーテル性の酸素原子が挿入されていてもよい。

【0018】R'基中のフッ素原子の数は、 $[\text{R'基中のフッ素原子数}/(\text{R'基と同一炭素数の対応するアルキル基中に含まれる水素原子数})] \times 100(\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%

以上が好ましい。さらにR'基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（すなわちパーフルオロアルキル基）、またはパーフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。

【0019】パーフルオロアルキル基は、一般式 C_mF_{2m+1} （ただし、 m は2～20の整数）で表される。パーフルオロアルキル基の炭素数は、2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。炭素数が2未満の場合に*



〔0022〕Tとしては、 $-(CH_2)_n$ 、 $-$ 、 $-(CH_2)_2$ 、 $CONH(CH_2)_n$ 、 $-$ 、 $-(CH_2)_2$ 、 OC
 $ONH(CH_2)_n$ 、 $-$ 、 $-(CH_2)_2$ 、 SO_2NR^1
 $(CH_2)_n$ 、 $-$ 、 $-(CH_2)_2$ 、 $NHCONH(CH_2)_n$ 、 $-$ 、 $-(CH_2)_2$ 、 $CH(OH)(CH_2)_n$ 、 $-$
 等が好ましい。ただし、 R^1 は水素原子または炭素数1
 ～5のアルキル基を示す。

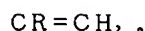
【0023】また、 p および q はそれぞれ独立に0以上の整数を示し、 $p+q$ は1～22の整数である。これらのうち、 T が $-(CH_2)_0, \dots, -(CH_2)_6, CO, NH(CH_2)_0, \dots, -(CH_2)_6, SO_2, NR^1(CH_2)_0, \dots$ であり、かつ、 q が2以上の整数、 $p+q$ が2～6である場合が好ましく、特に、 $p+q$ が2～6である場合の $-(CH_2)_0, \dots, -$ 、すなわち、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基が好ましい。 T と結合する R^1 の炭素原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。

[0024] R' 基を有する(メタ)アクリル酸エステルの具体例を以下に挙げる。ただし、Rは水素原子またはメチル基を示す。 $F(CF_2)_n$, $CH_2OCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $H(CF_2)_n$, $CH_2OCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $(CF_2)_n$, $CF(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $SO_2N(C_6H_5)(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $SO_2N(CH_3)(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $SO_2N(C_6H_5)(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $CONH(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $(CF_2)_n$, $CF(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $(CF_2)_n$, $CF(CF_2)_n$, $CH_2CH(OCOCH_3)OCOCR=CH_2$, $(CF_2)_n$, $CF(CF_2)_n$, $CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $CONH(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $(CH_2)_mOCOCR=CH_2$, $F(CF_2)_n$, $CH_2CH(OH)(CH_2)_mOCO$

* は、撥水撥油剤組成物の撥水性能および撥油性能が低下する傾向があり、20より多い場合には、モノマの融点も高くなり、取扱いが困難になるおそれがある。

【0020】R' 基を有する（メタ）アクリル酸エステルは、下記式（1）で表される化合物が好ましい。Tは2価の有機基を示す。Rは水素原子またはメチル基を示す。

【0021】



【００２５】本発明における重合体（Ａ）は、重合単位（ａ）を１種または２種以上含んでもよい。重合単位（ａ）を２種以上含む場合には、炭素数の異なるＲ'基を有する（メタ）アクリル酸エステルの混合物であるのが好ましい。本発明における重合体（Ａ）は、重合単位（ａ）のみからなってもよく、重合単位（ａ）と、該重合単位（ａ）以外の重合単位（ｂ）とからなってもよい。撥水撥油性発現のために、重合体（Ａ）中の重合単位（ａ）の割合は２０～１００質量％、特に３５～７５質量％の範囲であるのが好ましい。重合単位（ｂ）は１種単独で用いてもよく、２種以上を任意の割合で併用してもよい。重合体（Ａ）中の重合単位（ｂ）の割合は０～８０質量％、特に２５～６５質量％が好ましい。

【0026】重合単位 (b) となる共重合性モノマとしては、公知または周知の重合性モノマが挙げられ、重合性不飽和基を1個または2個有する重合性モノマが好ましい。具体的には、アルキル(メタ)アクリレート、または水酸基などが置換したアルキル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、または末端に水酸基、アルコキシ基などが置換したポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、ポリシロキサン基含有(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ブロック化されたイソシアネート基を含有する(メタ)アクリレート等の各種(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド類とそのN-置換体、アルキルビニルエーテルとその置換体、カルボン酸ビニル、スチレン類とその置換体、ハロゲン化ビニリデン、ハロゲン化ビニル、ビニルアルキルケトン、N-ビニルカルバゾール等の各種ビニル化合物；オレフィン、ジエン等の炭化水素；トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、カルボン酸アリル等の各種アリル化合物；N-メチルマレイミド、無水マレイン酸、アルキルマレエート、ジアルキルマレエート等のマレイン酸誘導体から選ばれる1種以上の重合性モノマ等が挙げられる。

【００２７】共重合性モノマを構成するアルキル基部分の炭素数は１～２２が好ましく、特に８～２２が好ましい。炭素数が８～２２である共重合性モノマを用いた場

合は、処理した繊維布帛の風合いを柔軟にする効果、摩擦に対する性能向上への寄与が特に大きい。該アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。また鎖長の異なる2種類以上の共重合性モノマの混合物であってもよい。

【0028】共重合性モノマの1種であるポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートのポリオキシアルキレン基部分は、通常、多価アルコール、多価フェノール類から誘導される。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール類、ペンタンジオール類、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール類、ノナンジオール類、ペンゼンジメタノール類、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジメチロールシクロヘキサタン等、またはこれらアルコール、フェノール類の変性体等から誘導されるものが好ましい。また、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを任意の開始剤で開環重合して得られる高分子量多価アルコールから誘導されるものも好ましい。

【0029】(メタ)アクリル酸エステルのより具体的な例としては、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、メチルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等が追加的に例示されるが、特に好ましいのは、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等がある。

【0030】共重合性モノマの(メタ)アクリル酸エステル以外のより具体的な好適例は、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、エチレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等がある。

【0031】共重合性モノマの、前記したブロックされたイソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、ブロックされたイソシアネート基を1個以上有する(メタ)アクリル酸エステルであり、イソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステルのイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造の化合物であるのが好ましい。具体的には、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基をブロックした化合物が例示される。また、イソシアネート基と結合

しうる官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルとポリイソシアネートとを1個以上のイソシアネート基が残る割合で反応させて得られる反応生成物も好ましい。

【0032】イソシアネート基と結合しうる官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、特に(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのモノまたはジエステルが好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン-アルキレンオキシド付加物、ペンタエリスリトール等が好ましい。

【0033】ポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類または環状脂肪族イソシアネート類、およびそれらのヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体等の変性体が好ましく、特に、脂肪族イソシアネート類、環状脂肪族イソシアネート類、および、それらのヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体が好ましい。

【0034】イソシアネート基含有(メタ)アクリル酸エステルのイソシアネート基のブロック化剤としては、アルキルケトオキシム類、フェノール類、アルコール類、 β -ジケトン類、ラクタム類が好ましく、メチルエチルケトオキシム、 ϵ -カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、マレイン酸イミド等が特に好ましく、とりわけ、メチルエチルケトオキシム等のアルキルケトオキシム類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類などの解離温度が120~180℃の化合物からなるブロック化剤が好ましい。

【0035】ブロックされたイソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基を ϵ -カプロラクタムでブロックした化合物、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、ノルボルネンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物をメチルエチルケトオキ

シムでブロックした化合物等が好ましい。

【0036】重合性不飽和基を2個以上有する共重合性モノマとしては、 α 、 ω -ジオレフィン類、ジビニルベンゼン類、ジビニルエーテル、多価アルコールの（メタ）アクリレート類等が好ましい。特に、 R^1 基含有モノマとの共重合性から、ジビニルベンゼンまたは多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類が好ましい。

【0037】重合体（A）は、水系媒体中で粒子として存在するのが好ましい。平均粒子径は10～1000nmが好ましく、特に10～300nmが好ましく、とりわけ10～200nmが好ましい。平均粒子径が10nm未満では、安定な分散液を得るために多量の界面活性剤が必要となり、撥水撥油性が低下し、さらに染色された繊維布帛類に処理した場合に色落ちが発生するため好ましくない。平均粒子径が1000nm超では、水系媒体中で粒子が沈降するため好ましくない。平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定できる。後述する通常の乳化重合方法で、界面活性剤の存在下に重合を実施した場合、平均粒子径は上記の範囲に含まれる。

【0038】本発明の撥水撥油性組成物は、界面活性剤を1種以上含むのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン型、カチオン型、アニオン型、両性型の界面活性剤の1種以上が使用される。動的表面張力の上昇を防ぎ、50mN/m以下に安定的に維持する観点から、高HLB（Hydrophile-lipophile Balanceの略。親水性度を示す指標の一つ。）の界面活性剤と低HLBの界面活性剤をバランス良く用いることが望ましい。特に、高HLBのノニオン型界面活性剤と低HLBの界面活性剤の使用、もしくは、これにカチオン型界面活性剤を界面活性剤の全重量の50質量%以下、特に20質量%以下併用するのが好ましい。界面活性剤の量は、重合体（A）に対して、0.5～20質量%が好ましく、撥水撥油性および分散安定性の点から1～10質量%が特に好ましい。

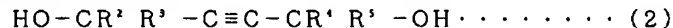
【0039】以下に界面活性剤の具体例を挙げるがこれらに限定されない。また、以下の界面活性剤の例示において、オクタデシル基などのアルキル基部分はオレイル基などのアルケニル基部分であってもよい。

*【0040】ノニオン型界面活性剤としては、アルキルフェニルポリオキシエチレン、アルキルポリオキシエチレン、アルキルポリオキシアルキレンポリオキシエチレン、脂肪酸エステル、アルキルアミンのエチレンオキシド付加体、アルカン酸アミドのエチレンオキシド付加体、アルキルアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加体、アルキルアミンオキシド、不飽和三重結合を有するモノオールまたはポリオールのアルキレンオキシド付加物等が好ましい。

10 【0041】アルキルポリオキシエチレンのアルキル部位としては、炭素数4～26の飽和脂肪族基であって、直鎖または分枝しているものが挙げられ、具体的には、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ペヘニル基、2級アルキル基等が好ましい。アルキルポリオキシアルキレンポリオキシエチレンのオキシアルキレン部位としては、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合には、それらの連なり方はブロックであることが好ましい。具体的には、アルキルポリオキシエチレン、アルキルポリオキシプロピレンポリオキシエチレン、アルキルポリオキシブチレンポリオキシエチレン等が好ましく、アルキル部位は上記のアルキル部位と同様のものが好ましい。該アルキル部位または該オキシアルキレン部位の種類、量等を調整して、HLBが高いものから低いものが製造されており、それらを適宜組み合わせ使用される。

20 【0042】不飽和三重結合を有するモノオールまたはポリオールのアルキレンオキシド付加物は、分子中に1個以上の三重結合と1個以上の水酸基を含む化合物である。また部分構造としてポリオキシアルキレン部分を含む化合物である。この界面活性剤におけるポリオキシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのランダム付加構造、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック構造が好ましい。この界面活性剤の具体例としては、下記式（2）または式（3）で表されるアルコール、またはこのアルコールにアルキレンオキシドを付加させた構造の化合物が好ましい。

30 【0043】



【0044】



【0045】ここで、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一であっても異なっていてもよく、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数1～12の、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基等の炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。

【0046】該アルコールに付加する、エチレンオキシ

ド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドは、炭素数が1～20のものが好ましく、アルキレンオキシドの付加数は1～50が好ましい。界面活性剤の具体例としては、下記化合物（c-1）～化合物（c-4）で示されるものが挙げられる。xおよびyは0以上の整数であり、（c-1）は1種であってもよく、2種以上であってもよい。

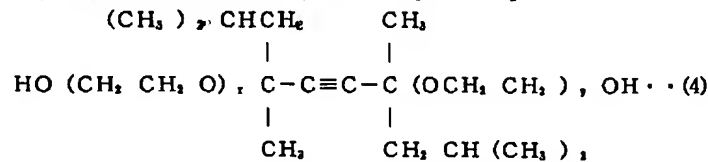
（c-1）：下記式（4）におけるxとyとの和の平均

11

が10である化合物。HLB13。

(c-2): 下記式(4)におけるxが0であり、かつyが0である化合物。HLB3~4。

(c-3): 下記式(4)におけるxとyとの和の平均*



【0048】カチオン型界面活性剤としては、アミン塩、4級アンモニウム塩、エチレンオキシド付加型アンモニウム塩等が好ましく、具体的には、アルキルジメチルアミン塩酸塩、ジアルキルメチルアミン塩酸塩、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、モノアルキルアミン酢酸塩、アルキルメチルジボリオキシエチレンアンモニウムクロリド等が好ましい。アルキル部位は上記のアルキル部位と同様のものが好ましい。

【0049】アニオン型界面活性剤としては、脂肪酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキルスルホコハク酸塩等が好ましい。

【0050】両性型界面活性剤としては、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、酢酸ベタイン等が好ましく、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が好ましい。

【0051】界面活性剤としては、乳化安定性を高めるために、エチレンオキシドの付加連鎖数が15以上の比較的高HLBの界面活性剤、特にノニオン型界面活性剤と、動的表面張力を低下させるためのエチレンオキシドの付加連鎖数が少ない比較的低HLBの界面活性剤、特にノニオン型界面活性剤とがバランス良く混合されたものが好ましい。例えば、前記化合物(c-2)または化合物(c-3)を高HLBの界面活性剤と組み合わせて使用される。

【0052】本発明における重合体(A)の製造方法は特に限定されず、水系媒体中で、界面活性剤の存在下にR'基含有モノマを公知の方法、例えば乳化重合法または分散重合法により重合させる方法が好ましい。乳化重合法または分散重合法により重合させる場合、界面活性剤および重合媒体の存在下に、重合開始剤を加えて重合させる方法が例示できる。

【0053】重合媒体は、水を含む水系媒体であるのが好ましく、水系媒体中には所望により有機溶剤を含ませてもよい。水と有機溶剤の比率は特に限定されない。有

12

*が1、3である化合物。HLB4。

(c-4): 下記式(4)におけるxとyとの和の平均が30である化合物。HLB17。

【0047】

機溶剤としては、エステル系、ケトン系、エーテル系等の水溶性有機溶剤が好ましい。ただし、引火点が40℃以上であることが望ましい。

【0054】有機溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、2-tert-ブトキシエタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が好ましい。

【0055】重合開始剤は、水溶性または油溶性の重合開始剤が好ましく、アゾ系、過酸化係、レドックス系等の汎用の開始剤が重合温度に応じて使用される。重合開始剤は水溶性開始剤が好ましく、特にアゾ系化合物の塩が好ましい。重合温度は特に限定されないが、20~150℃が好ましい。

【0056】また、モノマの重合反応においては、分子量を制御する目的で、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては芳香族系化合物またはメルカプタン類が好ましく、アルキルメルカプタンが特に好ましい。具体的には、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタンまたは α -メチルスチレンダイマ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、Ph[ただし式中Phはフェニル基である]等が好ましい。

【0057】重合を開始する前段階として、モノマ、界面活性剤および水系媒体からなる混合物を、ホモミキサまたは高圧乳化機等で予め前分散させてもよい。重合開始前に混合物をよく攪拌することで、最終的に得られる重合体の収率を向上させる効果がある。界面活性剤は乳化重合時に添加する方法および/または乳化重合後に添加する方法が採用できる。

【0058】本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体(A)が、水系媒体中に分散した組成物である。該組成物は、重合体(A)を所望の水系溶媒中に分散させて調製してもよいが、通常は重合反応において、重合媒体を

所望の媒体とすることにより、そのまま撥水撥油剤組成物が調製できる。水系媒体としては、水、または、水と有機溶剤を含む媒体が好ましい。有機溶剤の使用量は、重合体(A)に対して0~50質量%程度が好ましい。重合体(A)は、水系媒体に対して1~50質量%の濃度であることが好ましいが、該濃度は使用目的や組成物の調製形態によって適宜変更できる。

【0059】本発明の撥水撥油剤組成物には、他の添加成分、例えば、他の撥水剤、撥油剤、架橋剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤または防シワ剤等を適宜添加併用できるが、添加後の動的表面張力が50mN/m以下であることが重要である。

【0060】本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物の種類に応じて、任意の方法で被処理物に適用される。例えば、連続浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。本発明の撥水撥油剤組成物により処理される被処理物は、例えば、繊維、繊維織物、繊維編物等である。繊維の例としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維が好ましい。

【0061】本発明の撥水撥油剤組成物は、特に、吸水性の低い合成繊維類や、一度撥水または耐水処理された繊維布帛に対して優れた撥水撥油性を付与できるものであり、JIS L1096の吸水速度のC法(沈降法)に規定された条件で測定した吸水速度が600秒以上の繊維布帛(新合繊等)の撥水撥油処理が可能である。

【0062】

【実施例】以下に具体的な例を挙げ本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されない。例1~例3は実施例で、例4~例5は比較例である。

【例1】攪拌翼を備えた1Lのガラス製反応容器に、重*

条件： 動的表面張力測定方法
希釈媒体
撥水撥油剤固形分濃度
気泡発生用ガス
測定時間間隔/気泡発生間隔(バブルレート)
測定温度

【0065】[撥水撥油性試験布調製]水分散液(A1)を固形分が20質量%となるようにイオン交換水で希釈した。この希釈液7.5gに、イオン交換水141.5g、メラミン樹脂(住友化学工業社製、商品名スミテックスレジンM3)0.5g、触媒(住友化学工業社製、商品名スミテックスアクセラレーターACX)0.5gを加えて、撥水撥油処理液を調製した。

【0066】ポリエステルトロピカル布(吸水速度600秒以上)および弱撥水加工ナイロンタフタ布(吸水速度3600秒以上)を、前記撥水撥油処理液に0.1秒

* 合性モノマとして、パーフルオロアルキルエチルアクリレート($C_sF_{2s+1}(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$)で、sが6、8、10、12、14、16のものの混合物であり、sの平均は9である。以下FAと記す。)168g(70質量部)(部数は重合性モノマの合計を100質量部とした場合の質量部数である)、マレイン酸ジオクチル14.4g(6質量部)、N-メチロールアクリルアミド7.2g(3質量部)、n-ドデシルメルカプタン0.7g、界面活性剤としてポリオキシエチレンオレイルエーテル(ポリオキシエチレン部分のエチレンオキシドの平均付加モル数は30:HLB16.2)を8.4g、ポリプロピレンオキシド/ポリエチレンオキシドブロック共重合体(ポリプロピレンオキシド部分の分子量は2000、ポリオキシエチレン部分のエチレンオキシドの平均付加モル数は30)を2.4g、化合物(c-3)4.8g、化合物(c-4)2.4g、イオン交換水335g、ジプロピレングリコール108gを入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ(APV社製乳化機)を用いて、20MPaで処理し、乳化液を得た。

【0063】この乳化液を1Lのステンレス製オートクレーブに入れ、2,2'-アゾビス[(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]・2硫酸塩2水和物1.7gを加えた。これを窒素置換した後に、塩化ビニルモノマを50.4g(21質量部)加えた後、55℃に昇温後、15時間重合させて固形分33.1質量%、平均粒子径100nmの水分散液(A1)639gを得た。なお平均粒子径の測定は、レーザー式動的光散乱法(大塚電子社製ELS-800)により行った。

【0064】水分散液(A1)を固形分が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。この希釈液を、協和界面科学社製の自動・動的表面張力計BP-D3型を用い、下記条件にて動的表面張力を測定した。動的表面張力は45mN/mであった。

: 最大泡圧法
: イオン交換水
: 1.0質量%
: 乾燥混合空気
: 600ミリ秒
: 25℃

間浸漬した後、2本のゴムローラで1回絞りをを行った。次いで該布を110℃で90秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間加熱した。得られた試験布について以下の方法で評価した。結果を表3に示した。なお、撥水撥油性の耐久試験(HL20と記す)に供する試験布は、JIS L0217(繊維製品の取扱いに関する表示記号及び表示方法)の表1(洗い方)の番号103の水洗い法にて洗濯を20回繰り返す、風乾したものである。

【0067】[撥水性の評価]JIS L1092(繊維製品の防水性試験方法)の撥水度試験(スプレー試

験)に準じて測定し、表1に示す撥水性等級で評価した。 *【0068】

*
表 1

撥水性等級	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0069】[撥油性の評価] AATCC-TM118 ※ 値した。

-1966に準じて測定し、表2に示す撥油性等級で評価 * 【0070】

表 2

撥油性等級	試 験 溶 液	表 面 張 力 mN/m(25℃)
10	n-ヘプタン	20.0
9	n-オクタン	21.8
8	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール65部 ノヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1におよばないもの	-

【0071】[濡れ性] ナイロンタフタ布について、撥 ルコールの使用の有無で判定した。
水撥油処理時の試験布の濡れ性を目視でチェックした。 【0072】

[引火性] 引火性のある有機溶剤であるイソプロピルア

表 3

例	動的 表面 張力 mN/m (25 ℃)	ポリエステルトロピカル布				ナイロンタフタ布			引火性
		初 期		洗濯・20回後 (HL20)		初 期	洗濯後 (HL20)	濡れ性	
		撥油 性	撥水性	撥油 性	撥水性	撥水性			
1	45	6	100	3	90	100	70	良好	無 無 無 無 有
2	41	6	100	4	90	100	70+	良好	
3	50	6	100	2	80+	100	50	良好	
4	67	5	90+	0	50	50	0	不良	
5	67	6	100	2	+8	100	50	良好	

【0073】[例2] 例1における乳化液の製造において、重合性モノマとして、FA168gの代わりに、FA64g(35質量部)およびステアリルアクリレート64g(35質量部)を用い、界面活性剤として、化合物(c-3)および化合物(c-4)を添加しないこと以外は、例1を繰り返し、乳化液を得た。

【0074】この乳化液を1Lのステンレス製オートクレーブに入れ、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)・2塩酸塩1.7gを加えた。これを窒素置換した後に、塩化ビニルモノマを50.4g(21質量部)に加え、55℃に昇温後、15時間重合させて固形分33.4重量%、平均粒子径125nmの水分散液(A2)640gを得た。

【0075】得られた水分散液(A2)を固形分が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。この希釈液の動的表面張力を、例1と同様に測定し、41mN/mを得た。水分散液(A2)について、例1と同様に、撥水撥油処理液を調製し、例1と同様に評価を行った。結果を表3に示した。

【0076】[例3] 攪拌翼を備えた1Lのガラス製反応容器に、重合性モノマとして、FA168g(70質量部)、マレイン酸ジオクチル14.4g(6質量部)、N-メチロールアクリルアミド4.8g(2質量部)、N-ブトキシメチルアクリルアミド1.2g(1質量部)、n-ドデシルメルカプタン0.7g、界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(ポリオキシエチレン部分のエチレンオキシドの平均付加モル数は20:HLB16.2)3.6gとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(ポリオキシエチレン部分のエチレンオキシドの平均付加モル数は13:HLB14.5)10.8gとポリオキシエチレン-s-ウンデシルエーテル(ポリオキシエチレン部分のエチレンオキシドの平均付加モル数は7:HLB12)3.6gとアルキルトリメチルアンモニウムクロリド(ライ

オン社製、アーカード18-63)(一般式 $RN^+(CH_2)_n \cdot Cl^-$; Rは炭素数16~18のアルキル基)1.0g、イオン交換水335g、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル72gを入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ(APV社製乳化機)を用いて、20MPaで処理し、乳化液を得た。

【0077】この乳化液を1Lのステンレス製オートクレーブに入れ、V-50(和光純薬社製アゾ系開始剤)1.7gを加えた。これを窒素置換した後に塩化ビニルモノマを50.4g(21質量部)に加え、55℃に昇温後、10時間重合させて固形分34.0質量%、平均粒子径92nmの水分散液(A3)649gを得た。

【0078】得られた水分散液(A3)を固形分が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。このサンプルの動的表面張力を、例1と同様に測定し、50mN/mを得た。水分散液(A3)について、例1と同様に、撥水撥油処理液を調製し、例1と同様に評価を行った。結果を表3に示した。

【0079】[例4] 攪拌翼を備えた1Lのガラス製反応容器に、重合性モノマとして、FA168g(70質量部)、マレイン酸ジオクチル12.0g(5質量部)、2-エチルヘキシルアクリレート12.0g、N-メチロールアクリルアミド4.8g(2質量部)、n-ドデシルメルカプタン0.7g、界面活性剤としてポリオキシエチレンオレイルエーテル(ポリオキシエチレン部分のエチレンオキシドの平均付加モル数は30)を13.2g、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド(一般式 $RN^+(CH_2)_n \cdot Cl^-$; Rは炭素数16~18のアルキル基)1.5g、イオン交換水335g、ジブロピレングリコール108gを入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ(APV社製乳化機)を用いて、20MPaで処理し、乳化液を得た。

【0080】この乳化液を1Lのステンレス製オートクレーブに入れ、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピ

オンアミジン)・2塩酸塩1.7gを加えた。これを窒素置換した後に、塩化ビニルモノマを43.2g(18質量部)加えた後、55℃に昇温後、15時間重合させて固形分33.8質量%、平均粒子径105nmの水分散液(A4)630gを得た。

【0081】得られた水分散液(A4)を固形分が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。この希釈液の動的表面張力を、例1と同様に測定し、67mN/mを得た。水分散液(A4)について、例1と同様に 10
して、撥水撥油処理液を調製し、例1と同様に評価を行った。結果を表3に示した。

【0082】[例5]水分散液(A4)を固形分が20質量%となるようにイオン交換水で希釈した。この希釈液7.5gに、イオン交換水111.5g、イソプロピルアルコール30g、メラミン樹脂(住友化学工業社

製、商品名スミテックスレジンM3)0.5g、触媒(住友化学工業社製、商品名スミテックスアクセラレーターACX)0.5gを加えて、撥水撥油処理液を調製した。この撥水撥油処理液について、例1と同様に評価を行なった。結果を表3に示した。

【0083】

【発明の効果】本発明の撥水撥油剤組成物は、JIS L1096の吸水速度のC法(沈降法)に規定された条件で測定した吸水速度が600秒以上の繊維布帛に対して、可燃性溶媒を使用することなく良好な濡れ性を示し、該繊維布帛に従来品より優れた撥水性と撥油性を付与し、特に耐久度の高い撥水性を付与する。また該組成物は引火性が低いので、繊維処理工場における環境整備、排水処理設備を軽減できる。